





ELECTROLYTIC COPPER FOIL WITH CARRIER FOIL**Publication number:** WO2004005588 (A1)**Publication date:** 2004-01-15**Inventor(s):** NAGATANI SEIJI [JP]**Applicant(s):** MITSUI MINING & SMELTING CO [JP]; NAGATANI SEIJI [JP]**Classification:**- **International:** C25D1/04; H05K3/02; H05K3/38; C25D1/04; H05K3/02; H05K3/38; (IPC1-7): C25D1/20; B32B15/08; C25D7/06; H05K1/09; H05K3/38- **European:** C25D1/04; H05K3/02C2; H05K3/38C4**Application number:** WO2003JP08193 20030627**Priority number(s):** JP20020196128 20020704**Also published as:**
 LU91060 (A2)
 US2004241487 (A1)
 JP4178415 (B2)
Cited documents:
 WO0116402 (A1)
 EP0960725 (A1)
 WO0121859 (A1)
 JP5029740 (A)
Abstract of WO 2004005588 (A1)

An electrolytic copper foil with carrier foil that enables easily performing a multilayering process and enables forming circuits of finer pitch as demanded in contemporary printed wiring boards. In particular, an electrolytic copper foil with carrier foil, obtained by forming a joint interface layer on a surface of carrier foil and forming an electrolytic copper foil layer on the joint interface layer, wherein the electrolytic copper foil layer is provided with a rust-proofing layer without the application of nodulation roughening and wherein a nickel/zinc alloy comprising 50 to 99 wt.% of nickel and 50 to 1 wt.% of zinc is employed in the rust-proofing layer.

(a) キャリア箔の
酸洗処理
PICKLING OF CARRIER FOIL



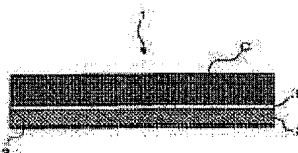
(b) 接合界面層形成
FORMATION OF
JOINT INTERFACE LAYER



(c) バルク銅層形成
FORMATION OF
BULK COPPER LAYER



(d) 防錆処理
RUST-PROOFING



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/005588 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25D 1/20, 7/06, H05K 1/09, 3/38, B32B 15/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008193
- (22) 国際出願日: 2003年6月27日 (27.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-196128 2002年7月4日 (04.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永谷 誠治 (NAGATANI, Seiji) [JP/JP]; 〒362-0013 埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱業株式会社 銅箔事業本部 銅箔事業部内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 田中 大輔 (TANAKA, Daisuke); 〒113-0033 東京都文京区本郷1丁目15番2号 第1三沢ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, LU, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTIC COPPER FOIL WITH CARRIER FOIL

(54) 発明の名称: キャリア箔付電解銅箔

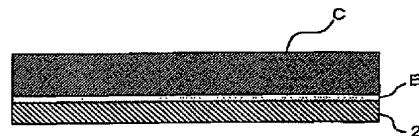
(a) キャリア箔の
酸洗処理
PICKLING OF CARRIER FOIL



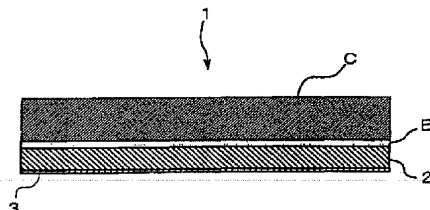
(b) 接合界面層形成
FORMATION OF
JOINT INTERFACE LAYER



(c) バルク銅層形成
FORMATION OF
BULK COPPER LAYER



(d) 防錆処理
RUST-PROOFING



(57) Abstract: An electrolytic copper foil with carrier foil that enables easily performing a multilayering process and enables forming circuits of finer pitch as demanded in contemporary printed wiring boards. In particular, an electrolytic copper foil with carrier foil, obtained by forming a joint interface layer on a surface of carrier foil and forming an electrolytic copper foil layer on the joint interface layer, wherein the electrolytic copper foil layer is provided with a rust-proofing layer without the application of nodulation roughening and wherein a nickel/zinc alloy comprising 50 to 99 wt.% of nickel and 50 to 1 wt.% of zinc is employed in the rust-proofing layer.

(57) 要約: 本発明は、昨今のプリント配線板に要求される、更なるファインピッチな回路形成が可能となり、多層化プロセスも容易に行うことができるキャリア箔付電解銅箔を提供する。本発明は、キャリア箔の表面上に接合界面層を形成し、その接合界面層上に電解銅箔層を形成させて得られるキャリア箔付電解銅箔において、電解銅箔層には、コブ付けの粗化処理を施すことなく防錆処理層を形成したものとし、防錆処理層として50～99wt%ニッケル、50～1wt%亜鉛ニッケル-亜鉛合金を採用した。

WO 2004/005588 A1

明 細 書

キャリア箔付電解銅箔

技術分野

本発明は、ファインピッチ回路の形成に好適なキャリア箔付電解銅箔に関する。

背景技術

従来からキャリア箔付電解銅箔は、広く電気、電子産業の分野で用いられるプリント配線板製造の基礎材料として用いられてきた。一般に、キャリア箔付電解銅箔はガラスーエポキシ基材、フェノール基材、ポリイミド等の高分子絶縁基材と熱間プレス成形にて張り合わされて銅張積層板とし、プリント配線板製造に用いられる。

キャリア箔付電解銅箔は、熱間プレス成型時に銅箔へ皺が発生することを防止し、皺部を起因とする銅箔クラックやプリプレグからの樹脂の染み出しを防ぐものとなる。また、キャリア箔付電解銅箔は、このような問題を解決すると共に、熱間成形プレス時の終了時点まで銅箔面への異物混入を防止することのできる画期的な銅箔として注目されている。

このキャリア箔付電解銅箔は、一般にピーラブルタイプとエッチャブルタイプに大別され、電解銅箔のキャリア箔への接合は無機系或いは有機系の接合界面層を設けることが知られている。例えば、Cr、Pb、Ni等の酸化物、硫化物などの無機系接合界面層を有したものや、窒素含有化合物、硫黄含有化合物、カルボン酸等の有機系接合界面層を有したキャリア箔付電解銅箔（特開2000-309898号参照）があり、その種類も多い。

ところで、近年、電子・電気機器のダウンサイジング化の進展はとどまることを知らず、その基本部品であるプリント配線板の多層化、その銅箔回路の高密度化、実装部品の高密度実装化が、より強く求められるようになってきている。そのため、近年の銅箔には、プリント配線板製造時におけるエッチング加工において超ファインピッチを容易に実現でき、多層化プロセスも容易に行える特性を有することが強く望まれている。

従来から用いられているキャリア箔付電解銅箔は、極めて薄い電解銅箔に皺などを生じさせることなく、銅張積層板にすることができ、微細な回路形成が可能なものである。しかしながら、昨今のプリント配線板には、更なるファインピッチ回路の形成が強く要望されている。従来よりも更に進んだファインな回路を形成するには、従来の電解銅箔はもとより、従来のキャリア箔付電解銅箔でも改善の余地があると考えられている。本発明は、以上のような事情をもとになされたもので、従来のキャリア箔付電解銅箔では実現できないレベルのファインな回路を実現でき、多層化プロセスも容易に行うことができるキャリア箔付電解銅箔を提供せんとするものである。

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明は、キャリア箔の表面上に接合界面層が形成され、その接合界面層上に電解銅箔層が形成されて得られるキャリア箔付電解銅箔において、電解銅箔層は、コブ付けの粗化处理を施すことなく形成された防錆処理層を備えるものとした。

プリント配線板の製造に用いられる銅箔は、貼り合わせる樹脂基材との密着強度を確保すべく、電解銅箔表面に微細銅粒を均一に形成する粗化处理、いわゆるコブ付けの粗化处理を施してアンカー効果を得るようにされるのが一般的である。図4の回路断面概略図に示すように、このコブ付けと呼ばれる粗化处理は0.1～3.0 μ m径の微細銅粒4が電解銅箔表面へ均一に形成されるものであるが、今後要求されると考えられる超ファインな回路形成では、この微細銅粒4でさえも障害なのではないかとの懸念がされている。つまり、微細銅粒4が樹脂基板5に埋め込まれた状態になるため、エッチングにより超ファインな回路6を形成した場合、微細銅粒4が基材5に残留することが考えられる。その結果、マイグレーションを生じたり、極端な場合には回路のショートを引き起こすことが懸念されるのである。従って、本発明のように、キャリア箔の表面上に接合界面層を形成し、その接合界面層上に電解銅箔層を形成し、該電解銅箔層にコブ付けの粗化处理を施すことなく、防錆処理層を形成したキャリア箔付電解銅箔とすると、よりファインな回路形成が容易に行える。

そして、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔は、防錆処理層としてニッケル-亜鉛合金を採用することが好ましく、その場合のニッケル-亜鉛合金は50～99wt%ニッケルと50～1wt%亜鉛の組成とすることがより望ましい。近年のプリント配線板においては、従来のガラス-エポキシ基材、フェノール基材等と異なり、密着強度を維持することが困難な特殊基材、例えば、ポリイミド系樹脂、BT（ビスマレイミド トリアジン）レジン、或いは、熱硬化性PPO（ポリフェニレンオキサイド）樹脂、シアネートエステル系樹脂等を用いられた基材がある。本発明者等の研究によると、これらの特殊基材に対しても、防錆処理層としてニッケル-亜鉛合金を用いると密着強度が確保できることを確認したのである。さらに、液晶ポリマー、ポリフッ化エチレン、イソシアネート化合物、低誘電性ポリイミド化合物のいずれかを含む、いわゆる低誘電性基材に対しても好適なものである。これらの材料から形成される低誘電性基材は、高周波信号に対応できるように優れた低誘電率を備えているものの、一般的な電解銅箔と張り合わせた際の密着強度は基本的にかなり低いことが知られている。しかしながら、このような特殊基材に対しても、本発明のキャリア箔付電解銅箔を用いると、高い密着強度を実現できる。

本発明に係るキャリア箔付電解銅箔では、防錆処理層におけるニッケルの存在が、特殊基材に対しての密着性を特に良好にする傾向があることが判明した。このニッケル-亜鉛合金による防錆処理層は、ニッケルが50wt%未満であると特殊基材との密着性の向上があまり図れなくなる。また、99wt%を越えるとエッチングにより残留する傾向が強くなりすぎ好ましくない。

本発明者らの研究によると、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔では、ニッケル及び亜鉛の防錆処理層を形成する場合、ニッケル及び亜鉛の総付着量は、20～100mg/m²にすることが望ましいことを確認している。このニッケル及び亜鉛による防錆処理層を形成しておく、と、密着強度が確保しづらい特殊基板に接着した際に、その接着界面から容易に電解銅箔が剥がれることなく、耐薬品特性、耐湿特性或いは半田耐熱特性に優れたものとなる。20mg/m²未満であると、密着強度を確保できなくなり、100mg/m²を超えると、導体回路形成のエッチング時にエッチング残を生じる傾向がある。

本発明者らの研究によると、ニッケル量の多い方が密着強度、耐薬品特性、耐湿特性、半田耐熱特性を向上させる傾向となり、亜鉛量が増えてくると耐薬品特性や半田耐熱性を低下させる傾向となることを確認している。そして、ニッケル及び亜鉛による防錆処理層を形成する場合、ニッケルと亜鉛の総付着量を $20 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ にした際、そのニッケルと亜鉛との比率を、ニッケル：亜鉛＝ $6 : 4 \sim 8 : 2$ の範囲とすることが実用上好適なものであることが判明した。ニッケル比率が 80% を超えると、回路形成した際にエッチング残を生じる傾向がある。また、亜鉛比率が 40% を超えると、耐薬品特性や半田耐熱特性が低下する傾向となる。

そして、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔の防錆処理層は、ニッケル－亜鉛合金層上にクロメート層を形成したものであり、該防錆処理層表面にはアミノ官能性シランカップリング剤を吸着させたシランカップリング剤吸着層を形成することが望ましい。クロメート層とシランカップリング剤吸着層は、絶縁層との密着性をさらに向上させ、耐湿性や耐薬品性の向上を図ることができる。

このシランカップリング剤には特に制限はなく、例えば、ビニルメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、 γ －メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4－グリシジルブチルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、 γ －メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。また、本発明者等の研究によると、このシランカップリング剤には、アミノ官能性シランが特殊基材に好適であることを確認している。例えば、 γ －アミノプロピルトリエトキシシラン、N－ β （アミノエチル） γ －アミノプロピルトリメトキシシラン、N－3－（4－（3－アミノプロポキシ）ブトキシ）プロピル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

本発明に係るキャリア箔付電解銅箔は、その電解銅箔層の厚さを $0.5 \sim 12 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。現在、キャリア箔付でない、通常の電解銅箔では極薄銅箔として $9 \mu\text{m}$ や $12 \mu\text{m}$ 厚のものがあり、主流としては $12 \mu\text{m}$ 厚である。しかし、このキャリアのない極薄銅箔は製造も難しいうえ、シワを発生させないように取り扱うことは非常に困難を極めるが、本発明のようにキャリア箔付電解

銅箔であれば0.5～12 μ m厚レベルの極薄銅箔に皺を生じさせることなく容易に取り扱うことが可能となり、超ファインピッチ回路の形成が実現できるのである。

また、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔のキャリア箔については特に制限はないが、銅箔、アルミ箔等の金属箔、及び導電性を有する有機フィルム等が用いることができる。キャリア箔に導電性が要求されるのは、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔の製造方法に起因するためである。このキャリア箔の厚みについても制限はないが、取り扱いの容易性や製造コストなどを考慮すると、公称厚みで18～70 μ mのものが望ましい。

また、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔はその接合界面層についても特に制限がない。無機系、有機系のいずれの接合界面層を採用することができる。無機系の場合、例えば、Cr、Pb、Ni等の酸化物或いは硫化物により接合界面層を形成することができる。

また、有機系の接合界面層を採用する場合は、キャリア箔を引き剥がすときの引き剥がし強度を低位で安定化できるようにするために、次のような有機剤を採用することが好ましい。有機剤は、窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸の中から選択される1種又は2種以上からなるものを用いることが望ましい。より具体的には、窒素含有有機化合物は、置換基を有する窒素含有有機化合物を含むもので、置換基を有するトリアゾール化合物である1, 2, 3-ベンゾトリアゾール（以下、「BTA」と称する。）、カルボキシベンゾトリアゾール（以下、「CBTA」と称する。）、N', N'-ビス（ベンゾトリアゾリルメチル）ユリア（「BTD-U」）、1H-1, 2, 4-トリアゾール（「TA」）及び3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール（「ATA」）等が挙げられる。硫黄含有有機化合物は、メルカプトベンゾチアゾール（「MBT」）、チオシアヌル酸（「TCA」）及び2-ベンズイミダゾールチオール（「BIT」）等が挙げられる。カルボン酸は、特にモノカルボン酸を用いることが好ましく、オレイン酸、リノール酸及びリノレイン酸等が挙げられる。

尚、これらの有機剤を用いた有機接合界面層の形成は、有機剤を含んだ溶液の中にキャリア箔を浸漬する方法、キャリア箔の面に対し、有機剤を含んだ溶液を

シャワーリング若しくは滴下する方法、キャリア箔に有機剤を電着させる方法等を採用することができる。

上記のような接合界面層を形成した後は電解銅箔の形成を行うが、これは電解法による。この電解銅箔層は、硫酸銅系溶液、ピロ燐酸銅系溶液等の銅イオン供給源として使用可能な電解溶液を用いることができ、特に限定されるものではない。例えば、硫酸銅系溶液であれば、濃度が銅 $30\sim100\text{ g/L}$ 、硫酸 $50\sim200\text{ g/L}$ 、液温 $30\sim80^{\circ}\text{C}$ 、電流密度 $1\sim100\text{ A/dm}^2$ の条件、ピロ燐酸銅系溶液であれば、濃度が銅 $10\sim50\text{ g/L}$ 、ピロ燐酸カリウム $100\sim700\text{ g/L}$ 、液温 $30\sim60^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}8\sim12$ 、電流密度 $1\sim5\text{ A/dm}^2$ の条件とする等である。この電解銅箔層の形成が終了すると、次にはその表面へ上記した防錆処理層を形成して、本発明のキャリア箔付電解銅箔を製造するのである。

図面の簡単な説明

図1は、本実施形態に係るキャリア箔付電解銅箔の製造方法フローを示す概略図である。図2は、形成回路の断面を観察を光学顕微鏡写真である。図3は、形成回路の観察を行った走査電子顕微鏡写真である。図4は、コブ付け処理がされた電解銅箔により回路形成した際の断面概略図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

第一実施形態：本実施形態では、図1に示す手順により本発明に係るキャリア箔付電解銅箔1を製造した。図1(a)に示す工程で、最初に、 $18\mu\text{m}$ 厚さの銅箔をキャリア箔Cとして用い、キャリア箔Cの表面を酸洗処理して、付着している油脂成分を完全に除去し余分な表面酸化被膜除去を行った。この酸洗処理には、濃度 100 g/L 、液温 30°C の希硫酸溶液を用い、浸漬時間30秒として行った。

酸洗処理の終了したキャリア箔Cは、濃度 5 g/L のCBTAを含む、液温4

0℃、pH 5の水溶液に30秒間浸漬して、図1（b）に示すように、表面に接合界面層Bを形成した。厳密には、このような浸漬法を用いた場合、接合界面層Bはキャリア箔Cの両面に形成されることになるが、図面中では、片面側の接合界面層Bのみに形成されたように示している。

接合界面層Bの形成が終了すると、接合界面層Bを形成したキャリア箔C自体を銅電解液中でカソード分極して、図1（c）に示すように当該接合界面層B上に極薄の電解銅層2（公称厚さ0.5～12μmの導体回路形成用の銅層）を電解析出させた。このときの電解液には、銅濃度55g/L、フリー硫酸濃度70g/L、液温40℃の硫酸銅溶液を用いて、電流密度5A/dm²で電解するものとした。

そして、この電解銅層2の上には、微細銅粒を形成することなく（コブ付けの粗化处理を施すことなく）防錆処理層3を形成した。防錆処理層3としては、電解銅箔2の表面に、ニッケルー亜鉛合金メッキ処理、クロメート処理、シランカップリング剤処理の順で処理を行った。シランカップリング剤処理後は、乾燥処理をして本実施形態に係るキャリア箔付電解銅箔1を製造した。処理条件は以下の表1に示す通りである。

表1

前処理	酸洗処理	硫酸濃度	100g/L
ニッケルー亜鉛合金メッキ		ピロリン酸浴	
		組成	Ni 0.3～1.0g/L
			Zn 1.0～5.0g/L
		液温度	40℃
電解クロメート処理		クロム酸	1.0g/L
シランカップリング剤処理		γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	1.0g/L

上記のような処理条件において、電解銅箔2の厚みを5μmとし、ZnとNiの目付量が異なる3種類のキャリア箔付電解銅箔（表2に示す実施例1～3）を製造し、ポリイミド系基材に対する密着性を評価した。この密着性評価は、High-Tgタイプのポリイミドワニス（新日本理化社製）をキャリア箔付電解銅箔の電解銅箔表面側に塗布して加熱することにより、厚み40μmのポリイミド

層を形成した積層フィルムを作成した。そして、キャリア箔を剥がして電解銅箔を露出し、その表面に電解により銅の厚付けメッキ処理することで、トータルの銅厚みが $18\mu\text{m}$ となるようにようにした。このようにして形成した積層フィルムにより、 0.8mm 幅、 0.2mm 幅の回路を形成し、引き剥がし強度を測定した。その結果を表2に示す。

表 2

	電解銅箔 表面				引き剥がし強度(kN/m)		
	粗度 Rz	Ni	Zn	Cr	0.8 常態	0.2 常態	0.2 焼後
実施例 1	1.1	23	39	3.2	0.48	0.28	0.73
実施例 2	1.2	26	11	2.6	0.55	0.44	0.75
実施例 3	1.0	28	4.0	2.9	0.57	0.47	1.43

(Ni,Zn,Cr 量単位 : mg/m^2)

表2に示す引き剥がし強度について説明する。表2中「0.8常態」、「0.2常態」とあるのは、 0.8 或いは 0.2mm 幅回路を形成し、何ら処理することなくそのまま室温で引き剥がし強度(kN/m)を測定したものである。そして、表2中「0.2焼後」とあるのは、 0.2mm 幅回路を形成し、該サンプルをオーブンで 150°C 、 50min のベーキングした後に引き剥がし強度を測定した結果である。表2を見ると判るように、コブ付け処理なしでも、密着性の悪いポリイミド樹脂系基材に対し $0.5\text{kN}/\text{m}$ 程度の引き剥がし強度が実現することが判明した。また、その引き剥がし強度は、ニッケルー亜鉛合金におけるニッケル比が大きくなるほど、引き剥がし強度、耐塩酸性が良くなることが確認された。

次に、回路形成特性を調査した結果について説明する。この回路形成特性はプリント配線板を作成することにより行った。まず、ポリイミドフィルム(厚み $60\mu\text{m}$)と、極薄銅層を $1\mu\text{m}$ 厚のキャリア箔付電解銅箔(キャリア箔 $35\mu\text{m}$ 厚銅箔)とを用いて積層板を形成した。そして、キャリア箔を取り除いた後、酸洗することで接合界面層の残さを除去し、露出した電解銅箔の表面にレジストを被覆し、幅 $30\mu\text{m}$ 、スペース $5.0\mu\text{m}$ のパターンを有した露光用フィルムを用

いて、レジストに回路形成用パターンを形成した。そして、この回路形成パターンを残した状態で、パターンめっきを行い、極薄銅箔 $1\ \mu\text{m}$ を含みトータルの銅厚みが約 $20\ \mu\text{m}$ となるようにした。パターンめっき条件は、硫酸銅 $150\ \text{g/L}$ 、硫酸 $70\ \text{g/L}$ の硫酸銅めっき液を用い、液温 30°C 、電流密度 $5\ \text{A/dm}^2$ 、 20 分間のめっき処理時間であった。

このパターンめっき処理後、レジストを剥離して、フラッシュエッチングを行うことにより、幅 $30\ \mu\text{m}$ レジストで保護されていた極薄銅箔 $1\ \mu\text{m}$ を除去した。フラッシュエッチング条件は、市販の硫酸一過酸化水素系のエッチング液を用い、エッチング時間 5 秒であった。以上のようにして回路幅 $50\ \mu\text{m}$ スペース $30\ \mu\text{m}$ の回路パターンを形成した。このサンプルを用い、その回路断面を光学顕微鏡（倍率 400 ）にて観察し、回路形成状態を走査電子顕微鏡（倍率 500 ）により観察した。その断面図及びSEM観察像を図2及び3に示す。

図2及び3を見ると判るように、本実施形態のキャリア箔付電解銅箔を用いると、非常に直線性に優れ、エッチングファクターも高い理想的な回路を形成できることが判明した。また、回路間に露出している基材表面を見るとわかるように、基材表面が非常に平滑になっていることが確認された。このことから本実施形態のキャリア付電解銅箔を用いて非常にファインな回路形成、特に回路間ギャップが非常に狭く小さくなった回路を形成すると、従来の電解銅箔或いはキャリア箔付電解銅箔で考えられた回路間ショート、或いは回路間マイグレーション等の不安要因は確実に回避できるものとなる。

第二実施形態：次に、キャリア箔付電解銅箔の接着面における防錆処理に関し、亜鉛及びニッケルの目付量及びその組成比を変化させた場合の密着特性を調査した結果について説明する。

この第二実施形態で用いたキャリア箔付電解銅箔は、第一実施形態と同様な製法にて得られたものであり、防錆処理層はニッケル-亜鉛合金メッキ処理をする際に、ニッケル及び亜鉛濃度、電流密度等を制御することにより、その目付量及び組成比を変えたものを製造した。クロメート処理、シランカップリング剤処理は第一実施形態と同様である。

表 3 に示すようなニッケル-亜鉛合金メッキ処理の目付量及び組成比を変えたキャリア箔付電解銅箔を製造し、第一実施形態と同様に、High-Tgタイプのポリイミドワニス（新日本理化社製）をキャリア箔付電解銅箔の電解銅箔表面側に塗布して加熱することにより、厚み $40\mu\text{m}$ のポリイミド層を形成した積層フィルムを作成した。そして、キャリア箔を剥がして電解銅箔を露出し、その表面に電解により銅の厚付けメッキ処理することで、トータルの銅厚みが $18\mu\text{m}$ となるようにし、 0.8mm 幅の回路を形成して常態の引き剥がし強度を測定した。また、耐薬品特性調査として、 0.8mm 幅の回路を形成したサンプルを、塩酸溶液（濃度 12% 、室温）に一時間浸漬し、乾燥後に引き剥がし強度を測定し、常態の引き剥がし強度から何%劣化したかを算出することにより行った。さらに、PCT後の半田耐熱性を調査した。このPCTとはプレッシャークーカーテストの略であり、PCT後半田耐熱性の測定は、各積層フィルムについて 5cm 角のサンプルを作成し、そのサンプルを 121°C 、 2 気圧、 100% RH 雰囲気中に 2 時間放置し、乾燥後、そのサンプルを 246°C の半田浴に 20 秒間フローティングした後、電解銅箔とフィルムとの密着状態を目視にて観察したものである。またさらに、回路形成後のフィルム表面について、EPMA分析装置（日本電子株式会社製 JXA-8100）により分析を行うことにより、フィルム表面のエッチング残も調査した。

表 3

	電解銅箔 表面				引き剥がし強度 (kN/m)		PCT後 半田 耐熱性	エッチング 残
	粗度 Rz	Ni	Zn	Cr	0.8 常態	耐薬品性 (%)		
実施例 4	1.0	95.3	22.2	3.2	0.61	10.0	正常	×
実施例 5	1.2	10	4	2.6	0.35	48.5	デラミネーション発生	○
実施例 6	1.1	80.5	19.3	2.7	0.59	15.1	正常	○
実施例 7	1.2	59.6	41.0	2.4	0.54	16.7	正常	○
実施例 8	1.2	89.1	11.5	2.8	0.63	8.9	正常	×
実施例 9	1.3	40.5	58.3	3.0	0.46	35.9	デラミネーション発生	○

(Ni,Zn,Cr量単位： mg/m^2)

表 3 に示すように、ニッケルの目付量が多いと引き剥がし強度や耐薬品特性は

優れるものの、回路形成エッチング後のフィルム表面にエッチング残（ニッケル或いは銅成分）が生じる傾向が認められた。また、総目付量が少なすぎる場合（実施例 5）及び亜鉛の目付量がニッケルよりも多くなった場合（実施例 9）は、PCT 後半田耐熱性試験において、フィルムと電解銅箔との剥離現象（デラミネーション）を生じる傾向があることが判明した。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、従来の電解銅箔或いはキャリア箔付電解銅箔では実現できないレベルのファインな回路を容易に形成可能とし、密着性の低い基材等に対しても確実に接着可能なものとなる。そして、極薄の電解銅箔を使用できるので、多層化プロセスをも容易に行うことが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. キャリア箔の表面上に接合界面層が形成され、その接合界面層上に電解銅箔層が形成されて得られるキャリア箔付電解銅箔において、

電解銅箔層は、コブ付けの粗化处理を施すことなく形成された防錆処理層を備えることを特徴とするキャリア箔付電解銅箔。

2. 防錆処理層は、ニッケル-亜鉛合金からなるものである請求項1に記載のキャリア箔付電解銅箔。

3. ニッケル-亜鉛合金は、50～99wt%ニッケル、50～1wt%亜鉛である請求項2に記載のキャリア箔付電解銅箔。

4. 防錆処理層は、ニッケル-亜鉛合金層上にクロメート層が形成されたものであり、該防錆処理層表面にシランカップリング剤を吸着させたシランカップリング剤吸着層が形成されている請求項2又は請求項3に記載のキャリア箔付電解銅箔。

5. シランカップリング剤は、アミノ官能性シランである請求項4に記載のキャリア箔付電解銅箔。

6. 電解銅箔層は、0.5～12 μ m厚さである請求項1～請求項5にいずれかに記載のキャリア箔付電解銅箔。

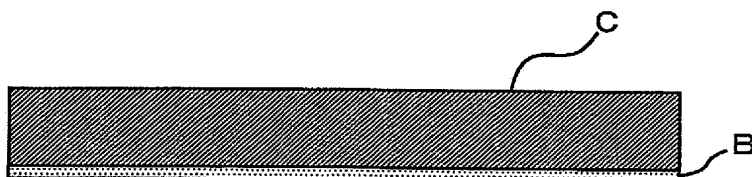
7. 請求項1～請求項6いずれかに記載するキャリア箔付電解銅箔を用いて得られた銅張積層板。

8. 請求項7に記載する銅張積層板を用いて得られたプリント配線板。

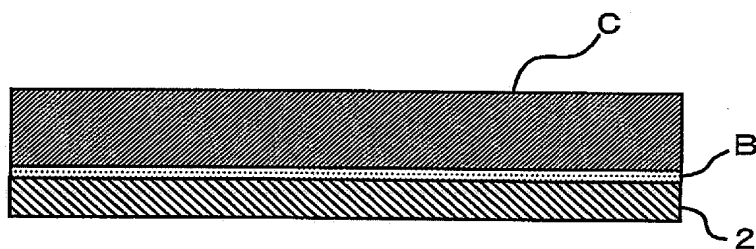
(a) キャリア箔の
酸洗処理



(b) 接合界面層形成



(c) バルク銅層形成



(d) 防錆処理

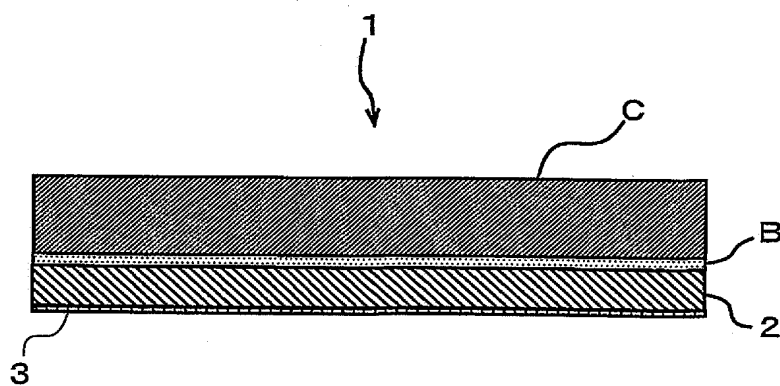


図 1

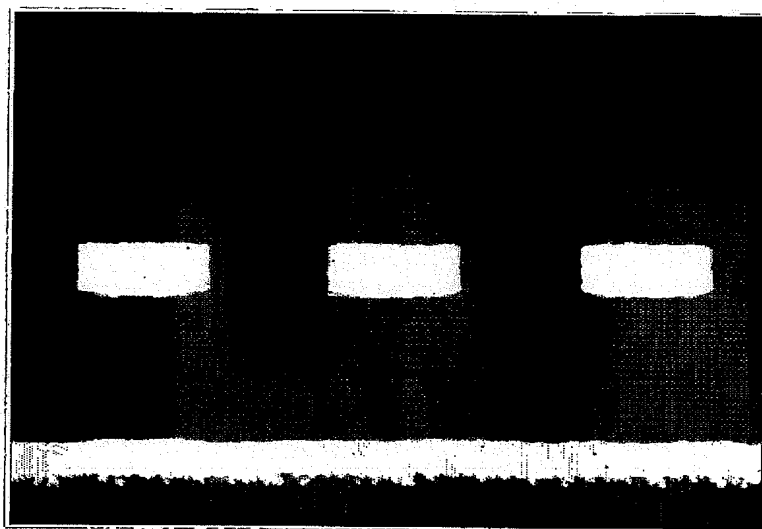


図 2

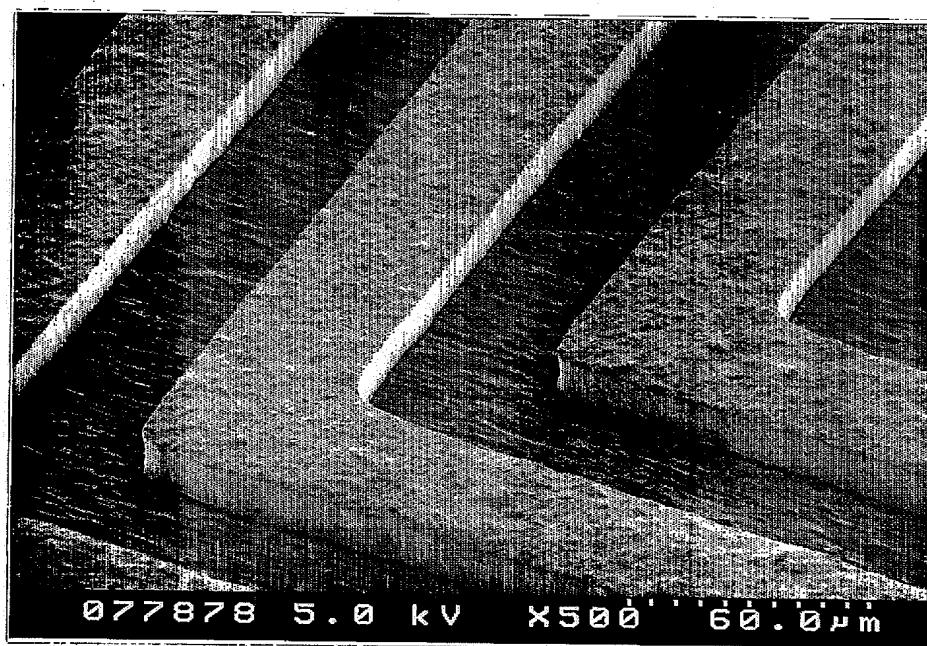


図 3

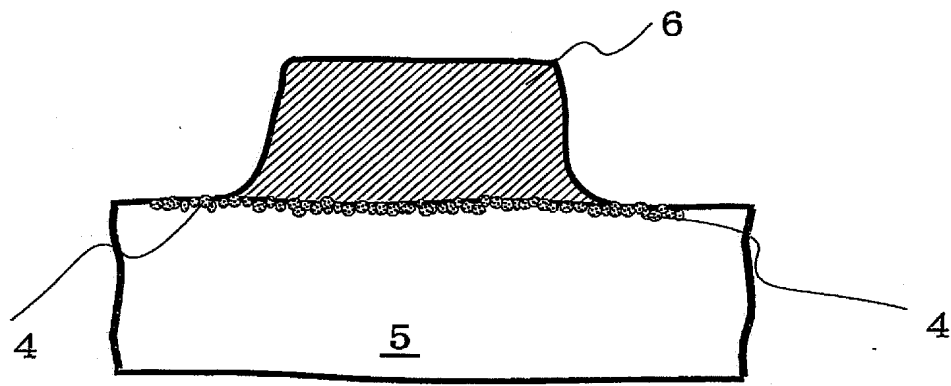


図 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C25D1/20, 7/06, H05K1/09, 3/38, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C25D1/20, 7/06, H05K1/09, 3/38, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01/16402 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 March, 2001 (08.03.01), Claims 3, 4; Figs. 8, 9 & JP 2001-68804 A & EP 1152070 A1 & KR 2001-75616 A & CN 1327489 A	1, 6-8 2-5
X Y	EP 960725 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 01 December, 1999 (01.12.99), Claim 14; Par. No. [0049] & JP 2000-43188 A Claim 14; Par. No. [0032] & KR 1999-88636 A & CN 1237508 A	1, 6-8 2-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 August, 2003 (15.08.03)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08193

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/21859 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 March, 2001 (29.03.01), Claim 5 & JP 2001-89892 A & EP 1143038 A1 & KR 2001-80264 A & CN 1322259 A	2, 3
Y	JP 5-29740 A (Furukawa Circuit Foil Kabushiki Kaisha), 05 February, 1993 (05.02.93), Claims; Par. No. [0044] (Family: none)	2-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C25D1/20, 7/06, H05K1/09, 3/38, B32B15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C25D1/20, 7/06, H05K1/09, 3/38, B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 01/16402 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2001.03.08, 請求項3, 4, 図8, 9 & JP 2001-68804 A & EP 1152070 A1 & KR 2001-75616 A & CN 1327489 A	1, 6-8 2-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.08.03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 960725 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd) 1999. 12. 01, 請求項14, 段落0049 &JP 2000-43188 A, 請求項14, 段落0032 &KR 1999-88636 A &CN 1237508 A	1, 6-8 2-5
Y	WO 01/21859 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2001. 03. 29, 請求項5 &JP 2001-89892 A &EP 1143038 A1 &KR 2001-80264 A &CN 1322259 A	2, 3
Y	JP 5-29740 A (古河サーキットフオイル株式会社) 1993. 02. 05, 特許請求の範囲、段落0044 (ファミリ ーなし)	2-5